

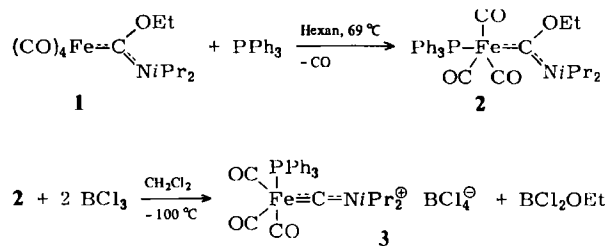
- [1] a) M=Fe: H. H. Karsch, H.-F. Klein, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 87 (1975) 630; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 637; J. W. Rathke, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 3272; b) M=Ru: H. Werner, R. Werner, *J. Organomet. Chem.* 209 (1981) C60; c) M=Os: H. Werner, J. Gotzig, *Organometallics* 2 (1983) 547.
- [2] H. H. Karsch, H.-F. Klein, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* 110 (1977) 2200; H. H. Karsch, *ibid.* 110 (1977) 2213, 2699; 111 (1978) 1650.
- [3] a) Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, *J. Organomet. Chem.* 64 (1974) 393; b) C. Burschka, K. Leonhard, H. Werner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 464 (1980) 30.
- [4] a) Arbeitsvorschrift: Eine Lösung von 0.34 mmol **1b** (**1c**) in 5 mL Benzol wird mit 87 mg (0.34 mmol) S_8 versetzt und 1 h gerührt. Unter schwacher Erwärmung bildet sich ein dunkler, etwas öligler Niederschlag. Dieser wird nach Abdekantieren der Lösung dreimal mit je 5 mL Hexan gewaschen, getrocknet, in 2 mL CH_2Cl_2 gelöst und an Silicagel (Ru) bzw. Alox (Woelm, Aktivitätsstufe III) (Os) mit CH_2Cl_2 chromatographiert. Nach Einengen auf ca. 2 mL wird die Lösung mit Hexan versetzt; der dunkelbraune kristalline Niederschlag wird mehrmals mit Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 64% **2b** (67% **2c**). Fp=93°C, Zers. (147°C, Zers.). Nach Lösen von **2b** (**2c**) in Aceton und Überschieben mit Hexan bilden sich orangefarbene Kristalle; Fp=137°C, Zers. (**3b**) (161°C, Zers., (**3c**)). – b) Charakteristisch für den Unterschied zwischen **2b,c** und **3b,c** ist besonders der Schwefelgehalt: **2b**: ber. 36.96, gef. 37.01; **2c**: ber. 31.50, gef. 31.62; **3b**: ber. 40.53, gef. 40.32; **3c**: ber. 34.91, gef. 34.82%.
- [5] a) 1H -NMR (60 MHz, 25°C, CH_2Cl_2 , int. TMS). **2b**, **3b**: $\delta(P^1Me_3)$ = 1.74 (d, $J(PH)$ = 8.5 Hz), $\delta(P^{2,3}Me_3)$ = 1.39 (vt, N = 7.5 Hz); **2c**, **3c**: $\delta(P^1Me_3)$ = 1.89 (d, $J(PH)$ = 8.5 Hz), $\delta(P^{2,3}Me_3)$ = 1.50 (vt, N = 8.1 Hz). – b) ^{31}P -NMR (90 MHz, 25°C, $CDCl_3$, ext. 85proz. H_3PO_4). **2b**, **3b**: $\delta(P^1)$ = -5.99, $\delta(P^{2,3})$ = -9.05, $J(P^1P^{2,3})$ = 32.8 Hz; **2c**, **3c**: $\delta(P^1)$ = -50.86, $\delta(P^{2,3})$ = -52.86, $J(P^1P^{2,3})$ = 22.8 Hz.
- [6] Monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $Z=4$; $a=938.4(3)$, $b=1487.3(4)$, $c=1562.3(5)$ pm, $\beta=98.81(2)^\circ$; $2154.6 \cdot 10^6$ pm 3 . $MoK\alpha$ ($\lambda=71.073$ pm); $4^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ (Nicolet-P3); 3376 unabhängige Reflexe mit $F_0 \geq 3\sigma(F_0)$; $R_{int}=0.0416$, $R_{anis}=0.033$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50982, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] a) A. Müller, U. Schimanski, *Inorg. Chim. Acta* 77 (1983) L187; b) G. Marbach, J. Strähle, *Angew. Chem.* 96 (1984) 229; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 246; A. Müller, M. Römer, H. Bögge, E. Krickemeyer, K. Schmitz, *Inorg. Chim. Acta* 85 (1984) L39.
- [8] C. G. Davies, R. J. Gillespie, J. J. Park, J. Passmore, *Inorg. Chem.* 10 (1971) 2781.

$[(CO)_3PPh_3FeCNiPr_2]^+$, ein neuartiges stabiles Carbeneisen-Komplekkation**

Von Ernst Otto Fischer*, Johannes Schneider und Dietmar Neugebauer

Carbin-Übergangsmetall-Komplexe lassen sich aus Carben-Komplexen und Halogeniden von Elementen der 3. Hauptgruppe^[1] herstellen. Ist Eisen im Edukt nur mit dem Carbenliganden und mit CO-Liganden verknüpft, versagt diese Methode. Wir ersetzen deshalb im Carben-Komplex Tetracarbonyl[diisopropylamino(ethoxy)carben]eisen **1**^[2] die zum Carbenliganden *trans*-ständige Carbonyl- durch eine Triphenylphosphangruppe und erhielten so die stabilere Verbindung **2**, die sich mit Bortrichlorid zu **3** umsetzen läßt. Tricarbonyl(diisopropylaminocarbin)triphenylphosphan-eisen-tetrachloroborat **3** ist eine neuartige isolierbare Verbindung, die ein komplexes Kation mit einer Eisen-Kohlenstoff-Dreifachbindung enthält^[3]. Ein neutraler *trans*-Carbinhalogenokomplex bildet sich offensichtlich wegen der Besetzung der *trans*-Position durch Triphenylphosphan nicht.

2 und **3** sind in festem Zustand kürzere Zeit bei Raumtemperatur an Luft stabil. **2** löst sich schlecht in Pentan,



mäßig in Diethylether und gut in Dichlormethan; es kristallisiert aus Pentan/Dichlormethan (1:1) als hellgelbes Pulver. **3** löst sich nur in polaren Solventien wie Dichlormethan; es kristallisiert in gelborangen Rhomben aus Diethylether/Dichlormethan (1:1).

Die spektroskopischen Daten von **2** und **3** sind in Tabelle 1 angegeben; Abbildung 1 zeigt die Struktur des Kations von **3** (ohne koordiniertes Dichlormethan).

Tabelle 1. Spektroskopische Daten von **2** (oben) und **3** (unten).

IR ($\nu(CO)$, Pentan): 1886 (m), 1878 (m) cm^{-1} [4, 5]
1H -NMR ($[D_6]Aceton$, rel. CD_3COCD_3H): δ = 7.43–7.72 (15H, m; PPh_3), 6.19, 3.87 (je 1H, sept.; $NCH(CH_3)_2$, <i>E/Z</i> -Isomerie), 4.79 (2H, q; OCH_2CH_3), 1.21–1.64 (15H, m; OCH_2CH_3 , $NCH(CH_3)_2$, <i>E/Z</i> -Isomerie)
^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , -20°C, rel. CD_2Cl_2): δ = 241.37 (C(Carben), $^2J(CP)$ = 14.64 Hz), 217.49 (C(CO), $^2J(CP)$ = 29.30 Hz), 138.39, 135.47, 133.52, 132.87, 129.79, 128.49, 127.84 (C(PPh_3), 71.80 (OCH_2CH_3), 57.18, 50.03 ($NCH(CH_3)_2$, <i>E/Z</i> -Isomerie), 21.93, 19.65 ($NCH(CH_3)_2$, <i>E/Z</i> -Isomerie), 15.27 (OCH_2CH_3)
^{31}P -NMR ($[D_6]Aceton$, rel. H_3PO_4): δ = 85.8
MS (EI-Quelle): m/z 559 (M^+), 531 ($M^+ - CO$), 475 ($M^+ - 3CO$)
IR ($\nu(CO)$, CH_2Cl_2): 2081 (vs), 2031 (s), 2009 (vs) cm^{-1} [4]
^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , -20°C, rel. CD_2Cl_2): δ = 264.65 (C10, $^2J(CP)$ = 43.95 Hz), 203.78 (C1,2,3, $^2J(CP)$ = 24.41 Hz), 133.14, 132.49, 132.16, 129.56, 128.74 (C11,21,31), 22.14, 21.16 (C41,42,51,52, Konformationsisomerie). Signale von C4,5 vermutlich unter dem Lösungsmittelsignal
^{31}P -NMR (CD_2Cl_2 , rel. H_3PO_4): δ = 57.3
MS (FD-Quelle): m/z 514 ($M^+ - BCl_4$)

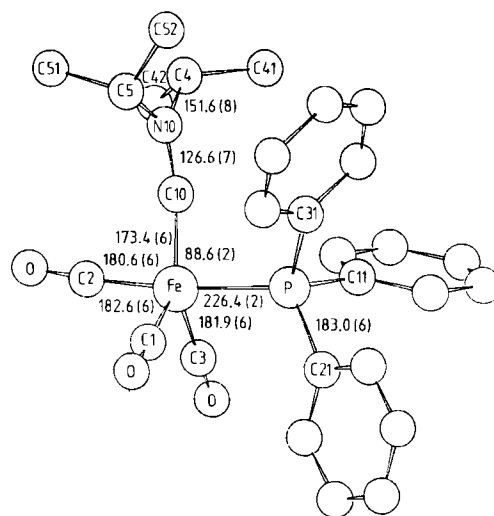


Abb. 1. Struktur des Kations von **3** im Kristall (ohne koordiniertes Dichlormethan) mit wichtigen Atomabständen [pm] und einem Winkel [°].

Die Röntgen-Strukturanalyse^[6] zeigt, daß Eisen in **3** verzerrt trigonal-bipyramidal koordiniert ist mit dem Triphenylphosphan- und einem Carbonylliganden in den apicalen Positionen. Der Carbinligand befindet sich also nicht in *trans*-Stellung zur Triphenylphosphangruppe. Der Eisen-Carbin-kohlenstoff-Abstand (173.4(6) pm) ist der kür-

[*] Prof. Dr. E. O. Fischer, Dipl.-Chem. J. Schneider, Dr. D. Neugebauer Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Übergangsmetallcarbin-Komplexe, 77. Mitteilung. – 76. Mitteilung: E. O. Fischer, A. C. Filippou, H. G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.

zeste bisher beobachtete Eisen-Kohlenstoff-Abstand und 28 pm kürzer als der vergleichbare Eisen-Carbenkohlenstoff-Abstand in 1^[2]. Die Carbingruppe ist zum Phosphanliganden hin-, die äquatorialen Carbonylgruppen sind von ihm weggeneigt. Der Fe-P-Abstand beträgt 226.4(2) pm (Carbinchrom-Komplexe Cr-P 246.4 pm^[7]); die Bindungslänge Fe-C(Carbonyl) ist bei der axialen CO-Gruppe (180.6(6) pm) geringfügig kürzer als bei den äquatorialen (Fe-C1 182.6(6), Fe-C3 181.9(6) pm).

Arbeitsvorschrift:

Alle Arbeiten wurden unter N₂-Schutz mit wasser- und sauerstofffreien Lösungsmitteln durchgeführt. 2: Eine Lösung von 8 g (24.6 mmol) 1 [2] in 500 mL *n*-Hexan versetzt man mit 5.15 g (19.6 mmol) Triphenylphosphan und erhitzt das Gemisch 5 h unter Rückfluß, wobei 2 gegen Ende der Reaktion auszufallen beginnt. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und der Rückstand an Silicagel chromatographiert. Nach Abtrennung des nicht umgesetzten Carbenkomplexes mit Pentan läßt sich 2 mit CH₂Cl₂ eluieren. Nach Abziehen des Solvens wird 2 aus Pentan/CH₂Cl₂ umkristallisiert; Ausbeute 8.11 g (59%), gelbe Kristalle, Fp = 110–115°C (Zers.). – 3: 4.88 g (8.7 mmol) 2 gelöst in 100 mL CH₂Cl₂ werden bei –100°C mit 2 mL (23.0 mmol) BCl₃ versetzt. Dann erwärmt man die anfänglich dunkelgrüne Lösung innerhalb von 3 h auf –25°C, engt auf 30 mL ein und fällt 3 mit 100 mL vorgekühltem Diethylether als gelbe Flocken aus. 3 erhält man analysenrein durch mehrmalige Umkristallisation aus Et₂O/CH₂Cl₂ (1:1) als gelborange Rhomben; Ausbeute 1.63 g (28%), Fp = 110–118°C (Zers.).

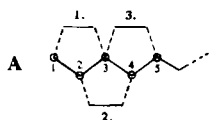
Eingegangen am 12. Juni,
in veränderter Fassung am 3. August 1984 [Z 876]

- [1] E. O. Fischer, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* 100 (1975) 59.
[2] E. O. Fischer, J. Schneider, K. Ackermann, *Z. Naturforsch.* B 39 (1984) 468.
[3] a) M. Nitay, W. Priester, M. Rosenblum, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 3620; b) S. J. LaCroce, K. P. Menard, A. R. Cutler, *J. Organomet. Chem.* 190 (1980) C79; c) J. J. Bonnet, R. Mathieu, R. Poilblanc, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 7487.
[4] F. A. Cotton, R. V. Parish, *J. Chem. Soc.* 1960, 1440.
[5] D. J. Darensbourg, M. Y. Darensbourg, *Inorg. Chem.* 9 (1970) 1691.
[6] 2: $a = 1312.0(2)$, $b = 1799.7(3)$, $c = 1468.3(3)$ pm, $\beta = 92.98(1)^\circ$, $V = 3462.3 \cdot 10^6$ pm³, $P2_1/n$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.44$ g/cm³, $T = -40^\circ\text{C}$, 4187 Strukturfaktoren ($F \geq 3\sigma(F)$), $2^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$, $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 71.069$ pm, Graphit-Monochromator), $R_1 = 0.063$, $R_2 = 0.072$ (Syntex/XTL); BCl₃ und CH₂Cl₂ fehlgeordnet. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50961, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
[7] H. Fischer, A. Motsch, U. Schubert, D. Neugebauer, *Angew. Chem.* 93 (1981) 483; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 463.

Iterative Cyclopentan-Anellierung von α,β -Enonen**

Von Maria Dorsch, Volker Jäger* und Wolfgang Spönllein

Polycyclopentanoide Verbindungen^[1], zu denen prominente biologisch aktive Naturstoffe und theoretisch interessante Moleküle zählen, werden heute vielerorts synthetisiert^[1b]. Dabei sind effiziente Verfahren für iterative Cyclopentan-Anellierungen rar geblieben^[1,2]. Wir berichten hier



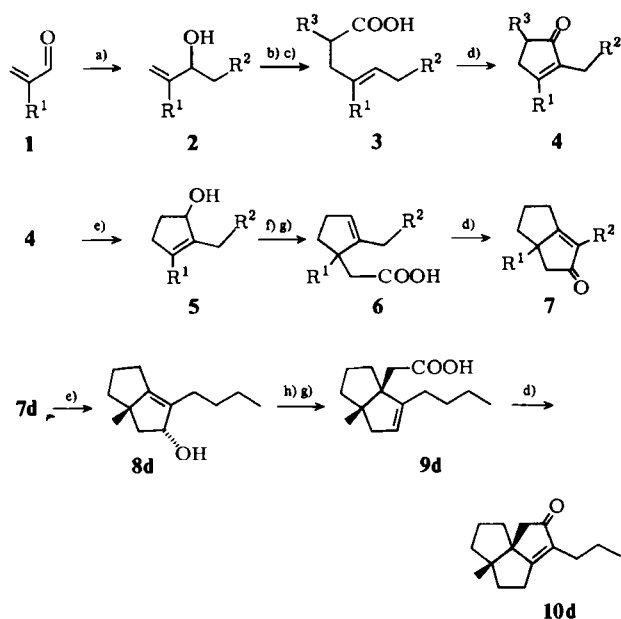
[*] Prof. Dr. V. Jäger, Dipl.-Chem. M. Dorsch, Dipl.-Chem. W. Spönllein
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] Dr. E. Guntrum und M. Treiber danken wir für einige Versuche. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Bayer AG, der BASF AG, der Haarmann & Reimer GmbH und der Hoechst AG unterstützt.

über ein Verfahren, bei dem in jeweils vier Schritten substituierte α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen in ring-homologe Cyclopentenone umgewandelt werden; bisher gelang uns die Synthese mono- und bicyclischer Enone sowie eines tricyclischen Enons.

Wichtige Einzelschritte des in A formulierten Anellierungsprinzips sind (siehe Schema 1):

1. Allylalkohol-Herstellung aus einem α,β -Enon durch LiAlH₄-Reduktion oder Grignard-Addition;
2. Claisen-Umlagerung nach Johnsons Orthoester-^[3a,b] oder Irelands Ketenacetal-Variante^[3b-d] mit Hydrolyse zu 4-Alkensäuren^[3e];
3. Polyphosphorsäure(PPA)-induzierte Cyclodehydratisierung^[1,4] zu Cyclopentenonen, bei eventuell vorgeschalteter, gezielter C=C-Verschiebung.



Schema 1. Iterative Cyclopentan-Anellierungen. a) $\text{R}^2\text{-CH}_2\text{MgI}$, Et₂O, 0°C; verdünnte Salzsäure. b) $\text{R}^3\text{CH}_2\text{C(OEt)}_3$, EtCOOH, 135–140°C [3a]. c) KOH, MeOH–H₂O, Rückfluß [3e]. d) PPA (ca. 83.5%, $n_D^{25} \approx 1.4721$ [7]); 7a: 110°C/7 h; 7b: 115°C/8 h; 7c–7e 110°C/3 h. e) LiAlH₄, Et₂O, –10°C für 5b–5e; LiAlH(OMe)₃, Tetrahydrofuran (THF), 0°C, 17 h für 5a. f) Ac₂O, Pyridin, 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) (kat.), Raumtemperatur. g) LICA, THF–Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT), *t*BuSiMe₂Cl, –78–60°C; AcOH [3d]. h) AcOH, PPh₃, EtO₂C–N=N–CO₂Et, Benzol, Raumtemperatur [6].

Tabelle 1. Ausbeuten bei Synthese mono- (1. Runde) und bicyclischer (2. Runde) Enone gemäß Schema 1.

	R ¹	R ²	R ³	Ausbeute [%]	
				1 → 4	4 → 7
a	H	H	H	24	4
b	CH ₃	H	H	49	25
c	CH ₃	CH ₃	H	69	45
d	CH ₃	<i>n</i> Bu	H	75	69
e	CH ₃	<i>n</i> Bu	CH ₃	67	– [a]

[a] Nicht untersucht.

Einige der Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Prinzip und Details seien am Beispiel der Synthese des bicyclischen Enons 7c^[5a] (Zwischenstufe bei einer Isocomen-Synthese von Paquette et al.^[1a]) erläutert: Methacrolein 1c wurde mit Ethylmagnesiumbromid in 88% Ausbeute zu 2-Methyl-1-penten-3-ol 2c umgesetzt, das mit Orthoessigsäuretriethylester bei ca. 140°C zum 4-Methyl-4-heptensäureester umgelagert und anschließend zu 3c hy-